

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-339793

(43) 公開日 平成11年(1999)12月10日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/38

H 0 1 M 4/38

A

B 2 2 F 9/04

B 2 2 F 9/04

C

H 0 1 M 4/26

H 0 1 M 4/26

J

10/30

10/30

Z

審査請求 有 請求項の数17 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-332399

(71) 出願人 000005821

(22) 出願日 平成10年(1998)11月24日

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(31) 優先権主張番号 特願平10-36977

(72) 発明者 菊山 亨

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(32) 優先日 平10(1998)2月19日

(72) 発明者 海老原 孝

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平10-73809

(72) 発明者 宮原 亜希子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(32) 優先日 平10(1998)3月23日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平10-73824

(32) 優先日 平10(1998)3月23日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(74) 代理人 弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

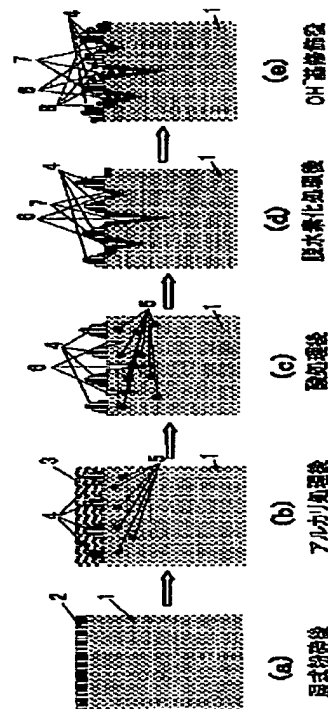
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池用水素吸蔵合金とその製造法及びこれを用いたアルカリ蓄電池

(57) 【要約】

【課題】 MmNi系水素吸蔵合金粉末の表面を改質し、この合金粉末を用いて電極を作成して電池を構成することにより、充放電サイクル寿命特性や大電流放電特性に優れたアルカリ蓄電池を提供することができる。

【解決手段】 希土類元素とニッケルおよび遷移金属とを含む水素吸蔵合金粉末であって、前記合金粉末の表面部は、金属状態のニッケルが露出するとともにニッケルとニッケルの間に多数の細孔が位置しており、この細孔と接する合金の表面はニッケルリッチ層を有する水素吸蔵合金粉末を用いた負極と、金属酸化物を用いた正極と、セパレータおよびアルカリ電解液とを備えたアルカリ蓄電池とした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】希土類元素とニッケルおよび遷移金属とを含む水素吸蔵合金粉末であって、前記合金粉末の表面部は、金属状態のニッケルが露出するとともに前記ニッケルとニッケルの間に多数の細孔が位置しており、前記細孔と接する合金面にはニッケルリッチ層を有する電池用水素吸蔵合金。

【請求項2】希土類元素とニッケルおよび遷移金属とを含む水素吸蔵合金を水中または水溶液中にて湿式粉碎して合金粉末にする第一工程と、それに続き連続的に前記合金粉末をアルカリ水溶液中で処理する第二工程と、それに続き前記合金粉末を連続的に酸性水溶液中で処理する第三工程と、前記水溶液中に酢酸イオンを存在させながら前記合金粉末内部の吸蔵水素を取り出す脱水素化処理をする第四工程とを有する電池用水素吸蔵合金の製造法。

【請求項3】前記脱水素化処理は、脱水素化剤として酸素を用いるものであり、前記合金粉末を水溶液中で攪拌しながら水溶液中に空気または酸素を吹き込む請求項2記載の電池用水素吸蔵合金の製造法。

【請求項4】前記脱水素化処理は、脱水素化剤として一般式 M_2O_2 （式中、MはH、Li、NaおよびKのうちのいずれかである）で表される過酸化物を用いるものであり、前記合金粉末を水溶液中で攪拌しながら前記過酸化物を添加する請求項2記載の電池用水素吸蔵合金の製造法。

【請求項5】前記脱水素化処理は、脱水素化剤として過酸化水素水を用いるものであり、前記合金粉末を水溶液中で攪拌しながら前記過酸化水素水を添加する請求項4記載の電池用水素吸蔵合金の製造法。

【請求項6】前記過酸化水素水はその濃度が3～30重量%であり、前記合金粉末に対して過酸化水素を0.2～4.0重量%の割合で添加する請求項5記載の電池用水素吸蔵合金の製造法。

【請求項7】前記過酸化水素水を添加した時の水溶液温度は、30～80℃である請求項5記載の電池用水素吸蔵合金の製造法。

【請求項8】前記脱水素化処理は、脱水素化剤として一般式 $M_2S_2O_8$ （式中、MはLi、NaおよびKのうちのいずれかである）で表されるペルオクソ二硫酸塩を用いるものであり、前記合金粉末を水溶液中で攪拌しながら前記ペルオクソ二硫酸塩を添加する請求項2記載の電池用水素吸蔵合金の製造法。

【請求項9】希土類元素とニッケルおよび遷移金属とを含む水素吸蔵合金粉末であって、前記合金粉末の表面部は、金属状態のニッケルが露出するとともに前記ニッケルとニッケルの間に多数の細孔が位置しており、前記細孔と接する合金面にはニッケルリッチ層を有する前記合金粉末を用いた負極と、金属酸化物を用いた正極と、セパレータおよびアルカリ電解液とを備えたアルカリ蓄電池

池。

【請求項10】希土類元素とニッケルおよび遷移金属とを含む水素吸蔵合金粉末であって、前記合金粉末の表面部は、金属状態のニッケルが露出するとともに前記ニッケルとニッケルの間に多数の細孔が位置しており、前記細孔と接する合金面にはニッケルリッチ層を有し、かつ前記金属状態のニッケルの表面と前記ニッケルリッチ層の表面はOH⁻基で修飾された電池用水素吸蔵合金。

【請求項11】希土類元素とニッケルおよび遷移金属とを含む水素吸蔵合金を、水中または水溶液中にて湿式粉碎して合金粉末にする第一工程と、それに続き連続的に前記合金粉末をアルカリ水溶液中にて処理する第二工程と、それに続き前記合金粉末を連続的に酸性水溶液中にて処理する第三工程と、前記水溶液中に酢酸イオンを存在させながら前記合金粉末内部の吸蔵水素を取り出す脱水素化処理をする第四工程と、前記水溶液中にアルカリ添加する第五工程とを有する電池用水素吸蔵合金の製造法。

【請求項12】前記第五工程において、アルカリ添加後の水溶液のpHを10～14に調整する請求項11記載の電池用水素吸蔵合金の製造法。

【請求項13】前記第五工程において、アルカリ添加後の水溶液のpHを11～13に調整する請求項11記載の電池用水素吸蔵合金の製造法。

【請求項14】希土類元素とニッケルおよび遷移金属とを含む水素吸蔵合金粉末であって、前記合金粉末の表面部は、金属状態のニッケルが露出するとともに前記ニッケルとニッケルの間に多数の細孔が位置しており、前記細孔と接する合金表面にはニッケルリッチ層を有し、かつ前記金属状態のニッケルの表面と前記ニッケルリッチ層の表面はOH⁻基で修飾された電池用水素吸蔵合金粉末を増粘材または結着剤および水と混練してペーストを形成し、金属支持体に塗着する電池用水素吸蔵合金電極の製造法。

【請求項15】前記ペーストのpHを10～14に調整する請求項14記載の電池用水素吸蔵合金電極の製造法。

【請求項16】前記ペーストのpHを11～13に調整する請求項14記載の電池用水素吸蔵合金電極の製造法。

【請求項17】希土類元素とニッケルおよび遷移金属とを含む水素吸蔵合金であって、前記合金粉末の表面部は、金属状態のニッケルが露出するとともに前記ニッケルとニッケルの間に多数の細孔が位置しており、前記細孔と接する合金面にはニッケルリッチ層を有し、かつ前記金属状態のニッケルの表面と前記ニッケルリッチ層の表面はOH⁻基で修飾された前記合金粉末を用いた負極と、金属酸化物を用いた正極と、セパレータおよびアルカリ電解液を備えたアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルカリ蓄電池とそれに用いられる水素吸蔵合金と、その製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】水素吸蔵合金を用いて実用化されたニッケル—水素蓄電池は、低環境負荷、高エネルギー密度などの特徴を有する電池として、各種のコードレス機器や電子機器の電源に広く使用されるようになってきた。また、この電池は大電流での充放電が不可欠な電動工具や電気自動車などの動力電源用として、優れる容量と信頼性の面から最も有望視されている。

【0003】ニッケル—水素蓄電池における水素吸蔵合金負極の充放電反応は、次の(化1)により充電過程では水素吸蔵合金負極が電気化学的に水から水素原子を合金内に取り込み、放電過程では合金内に吸蔵されていた水素が電気化学的に酸化されて水に戻る。

【0004】

(化1)



【0005】ニッケル—水素蓄電池の負極電極材料としては、一般にCaCu₅型の結晶構造を有するMmNi₅(Mmは希土類元素の混合物)系合金のNiの一部をCo, Mn, Alなどの金属により置換したものが用いられている。

【0006】このような水素吸蔵合金はその合金粉末において自然酸化などにより表面に酸化物や水酸化物が形成されており、合金粉末の比表面積も小さく、電極としての初期の充放電容量が低いため、活性化が必要となる。

【0007】また、合金粉末表面には希土類元素が絶縁性の水酸化物として析出して合金粉末表面を被っているため、導電性が低下し、大電流での充放電特性も十分ではない。

【0008】さらに、水素吸蔵合金中のMnやAlなどの元素はアルカリ電解液中で溶出し易く、酸化物もしくは水酸化物として析出する。これらの元素の溶出、析出は水素吸蔵合金容量の低下を招き、充電時の電池内圧上昇および充放電サイクル寿命低下の原因となる。

【0009】従来、水素吸蔵合金の活性化を高めるために、水素吸蔵合金をアルカリ水溶液に浸漬処理する方法が特開昭61-285658号公報に、また酸性水溶液で処理した後にアルカリ水溶液で処理する方法が特開平3-152868号公報に開示されている。

【0010】上記各公報によれば、アルカリ処理により、水素吸蔵合金表面のアルカリ水溶液に溶けやすい元素が除去され、表面部に活性なニッケルリッチ層が形成され、初期活性化特性が向上する。しかし水素吸蔵合金の表面に絶縁性の溶解度の低い水酸化物(例えば、希土

類水酸化物)が形成するため、粒子間の接触抵抗が大きく、導電性が低下する。また、前記水酸化物層の下に存在しているニッケルリッチ層の触媒性も十分発揮できなく、初期活性及び大電流での充放電特性が十分ではない。

【0011】これらの水酸化物などを除去し大電流充放電特性を高めるために塩酸などの強酸性水溶液で処理する方法が特開平5-225975号公報に、またアルカリ水溶液で処理した後に酸性水溶液で処理する方法が特開平9-171821号公報に開示されている。これらは、酸処理により合金表面に形成した水酸化物膜を除去し、その合金表面にニッケルリッチ層を形成させて水素吸蔵合金の活性や大電流充放電特性を向上させようとする手法である。

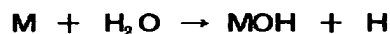
【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来技術で処理を行うと以下の(化2)、(化3)に示す反応により水素が生成し、以下の(化4)、(化5)に示す反応により生成した水素の一部はガスとして放出されるが、水素の大部分は水素吸蔵合金内部に吸蔵される。(化5)に示すように水素が合金中に吸蔵されると(化6)に示すように乾燥等のため大気に曝露される工程で空気中の酸素と反応して発熱(Q)を起こし、水素吸蔵合金表面のニッケル部分が酸化され、触媒効果が低下してしまう。

【0013】これにより、初期活性及び大電流放電特性が低下するだけでなく、大電流充電時に生成した水素が速やかに水素吸蔵合金内部に吸蔵されにくくなり電池内圧の上昇を招き、さらに電池のサイクル寿命が低下する。

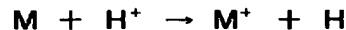
【0014】

(化2)



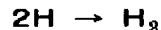
【0015】

(化3)



【0016】

(化4)



40 【0017】

(化5)



【0018】

(化6)



(M:水素吸蔵合金)

【0019】また、上記従来技術に基づく、水素吸蔵合金粉末表面の酸化物層や水酸化物層を除去することや合金粉末表面にニッケルリッチ層を形成することだけで

は、充放電サイクル初期に十分な大電流放電特性が得られなかった。また、電気自動車用や電動工具用等の高出力が望まれる用途における大電流放電特性も、十分ではなかった。

【0020】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、本発明は希土類元素とニッケルおよび遷移金属を含む水素吸蔵合金粉末であって、前記合金粉末の表面部は、金属状態のニッケルが露出するとともに前記ニッケルとニッケルの間に多数の細孔が位置しており、前記細孔と接する合金面にはニッケルリッチ層を有する電池用水素吸蔵合金としたものである。

【0021】この合金の製造法としては、希土類元素とニッケルおよび遷移金属を含む水素吸蔵合金を、水中または水溶液中にて湿式粉碎して合金粉末にする第一工程と、それに続き連続的に合金粉末をアルカリ水溶液中で処理する第二工程と、それに続き連続的に合金粉末を酸性水溶液中で処理する第三工程と、この水溶液中に酢酸イオンを存在させながらこの合金粉末内部に吸蔵した水素を取り出す脱水素化処理をする第四工程とを備える製造法としたものである。さらに好ましくは、第四工程後の水溶液中にアルカリ添加することにより合金粉末表面およびその細孔と接する合金面をOH⁻基で修飾する第五工程とを備える製造法としたものである。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、希土類元素とニッケルおよび遷移金属を含む水素吸蔵合金粉末であり、図1(d)に示すように合金粉末1の表面部には金属状態のニッケル4が露出しており、これらのニッケル4とニッケル4の間に多数の細孔6が位置しており、これらの細孔6と接する合金面にはニッケルリッチ層7を有する電池用水素吸蔵合金としたものである。

【0023】上記の表面構造を有する水素吸蔵合金を用いて作成した水素吸蔵合金電極を用いたアルカリ蓄電池は、以下の特徴を有する。

【0024】(1) 金属状態のニッケルの触媒効果が高く、合金粉末表面の導電性が良く、電極内の合金粉末間の接触抵抗が小さくなるため、大電流充放電特性が優れる。

【0025】(2) 合金粉末表面にアルカリ電解液中で溶出し易いMnやAlなどの元素がほとんど存在せず、析出物の生成や容量低下がほとんどないため、大電流充電時の電池内圧が抑制され、充放電サイクル寿命が長い。

【0026】(3) 合金粉末表面に多数の細孔が形成され、合金粉末の比表面積が増加しているとともに、これらの細孔と接する合金面がアルカリ電解液に溶出し易いMnやAlなどの元素が少なく、かつ電気化学的触媒能の高いニッケルリッチ層を有するため、更に大電流放電

特性、サイクル寿命特性に優れる。

【0027】従って、本発明の水素吸蔵合金を用いることにより、大電流充放電特性、内圧および寿命特性に優れるアルカリ蓄電池を提供できる。

【0028】また、上記合金としては希土類元素とニッケルおよび遷移金属を含んだものを用いるが、その希土類元素としては希土類元素の混合物であるミッシュメタル、その遷移金属としてはCo、MnおよびAlが好ましい。

10 【0029】本発明請求項2に記載の発明は、希土類元素とニッケルおよび遷移金属を含む水素吸蔵合金を、水中または水溶液中にて湿式粉碎して合金粉末にする第一工程と、それに続き連続的に合金粉末をアルカリ水溶液中で処理する第二工程と、それに続き連続的に合金粉末を酸性水溶液中で処理する第三工程と、前記水溶液中に酢酸イオンを存在させながら、前記合金粉末内部の吸蔵水素を取り出す脱水素化処理をする第四工程とを有する電池用水素吸蔵合金の製造法としたものである。

20 【0030】第一工程において合金粉碎方法としては水中または水溶液中での湿式粉碎が好ましい。これは、乾式粉碎する場合にくらべ合金表面の局所的な酸化を抑制することができ、その後の処理をより均一に施すことができるためである。また合金中に存在する不可避免的な偏析相部分は、その後の酸処理によりエッチングされ細孔を形成するが、粉碎時に酸化されているとエッチングされにくくなり、細孔が十分に形成されなくなる。

【0031】第一工程の後のアルカリ処理により合金粉末表面から、酸化されやすい希土類やMnやAlなどの金属成分を選択的に溶出させ、合金粉末表面は図1

30 (b)に示すような金属状態のニッケル4を形成させる。それに続き合金粉末を酸処理することにより図1(b)に示した金属状態のニッケル4を覆っている希土類水酸化物層3が除去され、金属状態のニッケル4を合金粉末の表面に網目状に露出させるとともに、この網目状のニッケル4とニッケル4の間に細孔6を形成させる。この合金粉末表面の状態を図1(c)に示す。

40 【0032】第四工程にて酢酸イオンの存在下で、図1(c)に示した合金粉末1内部の吸蔵水素5を取り出す脱水素化処理を施すことにより、合金粉末1表面上のニッケル4を酸化させずに合金1内部に吸蔵された水素5を取り除く。この脱水素化処理によって、合金1内部に吸蔵された水素5を取り除くと共に酸化されやすい希土類やMnやAlなどの金属成分を細孔6と接する合金面から溶出させ、図1(d)に示すようなニッケルリッチ層7を形成させる。

【0033】ここでの酢酸イオンの存在は重要である。酢酸イオンが存在しない場合、以下に述べるように細孔と接する合金面の希土類やMnやAlなどの遷移金属を除去することは困難である。

50 【0034】酢酸イオンの存在下で脱水素化処理を施す

と、脱水素化剤である酸化性を持つ化合物は酢酸イオンとも反応して過酢酸イオンを生成する。例えば、過酸化水素は以下の(化7)に示すように酢酸イオンと反応して過酢酸イオンを生成する。比較的弱い酸化性を持つ過酢酸イオンは酸化剤として働くため、以下の(化8)に示すように酸化されやすい希土類やMnやAlなどの遷移金属成分を選択的に溶出除去し、耐酸化性の大きいニッケルは金属の状態で凝縮される。

【0035】

【化7】



【0036】

【化8】



【0037】また、酢酸イオンは錯基であり、酸化溶出された希土類やMnやAlなどの金属成分が、酢酸イオンと結合して溶解度の高い錯化合物として容易に除去され、図1(d)に示したように細孔6と接する合金1の面にニッケルリッチ層7が形成できる。

【0038】請求項3, 4, 5, 8に記載の発明は、請求項2記載の脱水素化処理の具体的な方法を示したものである。

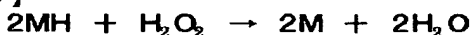
【0039】請求項3に記載の発明は、脱水素化剤として酸素を用い、合金粉末を酢酸イオンの含んだ水溶液中で攪拌しながら水溶液中に空気または酸素を吹き込む電池用水素吸蔵合金の製造法である。

【0040】請求項4に記載の発明は、脱水素化剤として一般式 M_2O_2 で表わされる過酸化物をを用い、合金粉末を酢酸イオンの含んだ水溶液中で攪拌しながら添加する電池用水素吸蔵合金の製造法である。過酸化物は水と作用して活性酸素を生成するため、合金粉末の表面に拡散してきた粉末内部に吸蔵されていた水素と反応し、容易に取り除くことができる。また、過酸化物としては、MがH, Li, NaおよびKのうちのいずれかをを用いるのが好ましい。

【0041】請求項5に記載の発明は、脱水素化剤として過酸化物 M_2O_2 のうち特にMがHである過酸化水素水を用い、合金粉末を酢酸イオンの含んだ水溶液中で攪拌しながら添加する電池用水素吸蔵合金の製造法である。ここで用いた過酸化水素は酸化剤として働くため、以下の(化9)に示すように水素吸蔵合金に吸蔵された水素と反応して水を生成する。過酸化水素を用いると水以外の生成物を生じないため取り扱いが非常に容易である。

【0042】

【化9】



【0043】請求項8に記載の発明は、脱水素化剤として組成式 $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_8$ で表されるペルオクソ二硫酸塩を用い、合金粉末を酢酸イオンの含んだ水溶液中で攪拌しながら添加する電池用水素吸蔵合金の製造法としたもので

ある。ペルオクソ二硫酸塩は水と作用して活性酸素を生成するため、合金粉末の表面に拡散してきた粉末内部に吸蔵されていた水素と反応し、容易に取り除くことができる。また、ペルオクソ二硫酸塩としては、MがLi, NaおよびKのいずれかであるものを用いることが好ましい。

【0044】請求項9に記載の発明は、希土類元素とニッケルおよび遷移金属とを含む水素吸蔵合金粉末を用いた負極と、金属酸化物を用いた正極と、セパレータおよびアルカリ電解液により構成されたアルカリ蓄電池であって、前記負極の合金粉末表面部は、金属状態のニッケルが露出するとともに前記ニッケルとニッケルの間に多数の細孔が位置しており、前記細孔と接する合金面にニッケルリッチ層を有するアルカリ蓄電池としたものであり、大電流放電特性、サイクル寿命に優れたアルカリ蓄電池を提供できる。

【0045】請求項10に記載の発明は、希土類元素とニッケルおよび遷移金属とを含む水素吸蔵合金粉末であり、図1(e)に示すように、この合金粉末1の表面部は、金属状態のニッケル4が露出しており、これらのニッケル4とニッケル4との間に多数の細孔6が位置しており、これらの細孔6と接する合金面はニッケルリッチ層7を有し、かつ合金粉末1の表面部とニッケルリッチ層7の表面は OH^- 基8で修飾された電池用水素吸蔵合金としたものである。

【0046】このような表面構造を有する水素吸蔵合金粉末により作成した水素吸蔵合金電極を用いて電池を構成することにより、大電流充電時の電池内圧が抑制され、充放電サイクル寿命が長くなるという効果に加えて充放電サイクルの初期から大電流放電に優れたアルカリ蓄電池を提供できる。

【0047】請求項11に記載の発明は、希土類元素とニッケルおよび遷移金属とを含む水素吸蔵合金を、水中または水溶液中にて湿式粉碎して合金粉末にする第一工程と、それに続き連続的に合金粉末をアルカリ水溶液中で処理する第二工程と、それに続き連続的に酸性水溶液中で処理する第三工程と、前記水溶液中に酢酸イオンを存在させながら、前記合金粉末内部の吸蔵水素を取り出す脱水素化処理をする第四工程と、前記水溶液中にアルカリ添加する第五工程とを有する電池用水素吸蔵合金の製造法としたものである。これによって、合金粉末表面部と、合金粉末表面に露出した金属状態のニッケル間に位置する細孔と接する合金面に形成されたニッケルリッチ層の表面とに OH^- 基を修飾(付加)できる。

【0048】ニッケル-水素蓄電池において、(化1)に示したように水素吸蔵合金負極の放電反応は、吸蔵されていた水素が電気化学的に酸化されて、合金粉末の表面で OH^- 基と結合して水に戻る反応である。通常、大電流放電時に合金粉末の表面近傍の OH^- 基は瞬時に消費される。さらに必要となる OH^- 基は電解液から拡散

により供給されるが、消費量が供給量を上回る場合には負極の分極が大きくなって、放電電圧が低下してしまう。

【0049】この現象は初期の充放電サイクルから数サイクルの間に特に顕著である。本発明の方法を用いると、合金粉末の表面部およびその細孔と接する合金面をOH⁻基で修飾することにより大電流放電時に充分なOH⁻基を瞬時に提供できるため、充放電サイクルの初期においても、優れた大電流放電特性が得られる。

【0050】請求項12に記載の発明は、前記アルカリ性水溶液のpHを10~14に規定したものである。このOH⁻基修飾時の水溶液のpHを10より低くすると、修飾したOH⁻基の量が少なくなり、電池の充放電サイクルの初期からの大電流放電特性の向上は小さい。また、OH⁻基修飾時の水溶液のpHが14より高くすると、電池の充放電サイクルの初期からの大電流放電特性は向上するが、逆に内圧特性および充放電サイクル寿命特性が低下する。

【0051】そのため、OH⁻基修飾時のアルカリ性水溶液のpHは10~14の範囲で調整するのが好ましい。また、電池の充放電サイクル初期からの大電流放電特性の向上に加えて、電池内圧特性、充放電サイクル寿命特性もさらに優れた電池を提供するにはOH⁻基修飾時のアルカリ性水溶液のpHは11~13の範囲に調整することが最も好ましい。

【0052】請求項14に記載の発明は、希土類元素とニッケルおよび遷移金属とを含む水素吸蔵合金粉末であって、前記合金粉末の表面部には、金属状態のニッケルが露出するとともにニッケルとニッケルの間に多数の細孔が位置しており、前記細孔と接する合金面はニッケルリッチ層を有し、かつ前記合金粉末の表面部と前記ニッケルリッチ層の表面はOH⁻基で修飾された水素吸蔵合金粉末を増粘材または結着剤および水と混練してペーストを形成し、金属支持体へ塗着する水素吸蔵合金電極の製造方法としたものである。

【0053】請求項15に記載の発明は、前記ペーストのpHを10~14に規定した製造法としたものである。pHは10より低いと、合金表面および細孔内部表面に修飾したOH⁻基はペースト中に溶出してしまい、電池の充放電初期からの大電流放電特性は得られない。また、pHは14より高くすると電池の充放電初期からの大電流放電特性はpHの上昇と共に向上するが、反面、ペースト中の添加剤、結着剤が変質してしまい、金属支持体への水素吸蔵合金ペーストの塗着が困難となり、量産性が悪くなる。

【0054】請求項17に記載の発明は、希土類元素とニッケルおよび遷移金属とを含む水素吸蔵合金粉末を用いた負極と、金属酸化物を用いた正極と、セパレータおよびアルカリ電解液により構成されたアルカリ蓄電池であって、前記負極の合金粉末の表面部は、図(e)に示

すように金属状態のニッケル4が露出しており、これらのニッケル4とニッケル4の間に多数の細孔6が位置しており、これらの細孔6と接する合金面にはニッケルリッチ層7を有し、かつ金属状態のニッケル4の表面とニッケルリッチ層7の表面はOH⁻基8で修飾されたアルカリ蓄電池としたものであり、大電流充電時の電池内圧が抑制され、充放電サイクル寿命が長くなるという効果に加えて電池の充放電サイクル初期においても大電流放電に優れたアルカリ蓄電池を提供できる。

【0055】

【実施例】以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

【0056】(実施例1) 母合金1として、MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}(Mmはミッシュメタルで希土類の混合物を示し、以下Mmと記す。)で表される水素吸蔵合金を用い、これを湿式ボールミルにより水中で平均粒径30μmに粉砕して合金粉末を得た。この合金粉末の表面部の模式断面図を図1(a)に示し、図中1は母合金、2は水酸化物および酸化物層被膜である。この合金粉末を80℃の温度で比重1.30のKOH水溶液中にて60分間攪拌処理した。このときの合金粉末表面部の模式断面図を図1(b)に示し、図中1は母合金、3は希土類水酸化物層、4は金属状態のニッケル、5は水素原子である。

【0057】この合金粉末を水洗し、その水洗後の水洗水のpHが10以下となるまで水洗し、次に60℃で酸処理してpH3.0の酢酸水溶液中にて20分間攪拌処理した。この状態での合金粉末表面部の模式断面図を図1(c)に示し、図中1は母合金、4は金属状態のニッケル、5は水素原子、6は細孔である。

【0058】次に、一定量の酢酸イオンを残した状態で、脱水素化処理として酢酸イオンを含む水溶液中で合金粉末を攪拌しながら10μmの孔径をもった拡散用フィルターを通じて1.5kgf/cm²の圧縮空気を1時間バブリングしながら供給した。この処理後合金粉末を水分除去のため乾燥して、本発明の実施例1における水素吸蔵合金粉末a1を作成した。この合金粉末a1表面部の状態の模式断面図を図1(d)に示し、図中1は母合金、4は金属状態のニッケル、7はニッケルリッチ層である。

【0059】上記本発明の水素吸蔵合金粉末a1を作成する際に、酸処理として酢酸水溶液中にて攪拌処理し、それに続き一定量の酢酸イオンを残した状態で脱水素化処理をしたが、酸処理として酢酸の他の酸を用いてもよく、例えば塩酸や弗酸を用いて酸処理し、酢酸や酢酸化合物を添加することによって酢酸イオンを存在させながら脱水素化処理してもよい。

【0060】上記の処理を施した合金粉末a1の電池用材料としての特性を調べるために、ニッケル-水素蓄電池A1を以下のように作成した。前記の水素吸蔵合金粉末a1の100重量%と増粘剤としてカルボキシメチル

11

セルロースを0.15重量%、導電剤としてカーボンブラックを0.3重量%、結着剤としてスチレン-ブタジエン共重合体の0.8重量%および分散媒としての水とを混合してペーストを作成した。このペーストをバンチングメタルからなる芯材に塗着し、乾燥、加圧を行いさらにその表面にフッ素樹脂粉末をコーティング後、幅35mm、厚さ0.4mm、容量2200mAhの水素吸蔵合金負極を作成した。この負極と電気容量が1500mAhである公知の焼結式のニッケル正極およびポリプロピレン製不織布セパレータとを組み合わせて渦巻き状に巻回させて電極群を構成し、この電極群を金属ケースに挿入後、比重1.30の水酸化カリウム水溶液に40g/lの水酸化リチウムを溶解させた電解液を注液し、ケースの上部を封口板で密閉し、4/5Aサイズで公称容量1500mAhの本発明の実施例1におけるニッケル-水素蓄電池A1を構成した。

【0061】上記で作成した水素吸蔵合金a1と同様の条件で表面のアルカリ処理、次いで酢酸処理を行った後、脱水素化処理として酢酸イオンを含む水溶液中で合金を攪拌させながら細かく粉碎した過酸化ナトリウム粉末を、合金に対して5重量%添加し、さらに10分攪拌、水洗を2回行い、合金粉末を乾燥して、本発明の実施例1における水素吸蔵合金a2を作成した。この合金粉末a2を用いて負極を構成した以外は電池A1と同じ構成とした電池を実施例1におけるニッケル-水素蓄電池A2とした。

【0062】また、上記で作成した水素吸蔵合金a1と同様の条件で表面のアルカリ処理、次いで酢酸処理を行った後、脱水素化処理として酢酸イオンを含む水溶液中で合金を攪拌させながら細かく粉碎したペルオクソ二硫化カリウム粉末を、合金に対して17重量%添加し、さらに10分攪拌し、水洗を2回行い、合金粉末を乾燥して、本発明の実施例1における水素吸蔵合金a3を作成した。この合金粉末a3を用いて負極を構成した以外は電池A1と同じ構成とした電池を実施例1におけるニッケル-水素蓄電池A3とした。

【0063】また、上記で作成した水素吸蔵合金a1と同様の条件で表面のアルカリ処理、次いで酢酸処理を行った後、脱水素化処理として50℃で酢酸イオンを含む水溶液中で合金を攪拌させながら濃度10重量%の過酸化水素水を用いて、過酸化水素を合金に対して1.5重量%添加攪拌し、水洗を2回行い(この2回水洗後の水洗水のpHはおおよそ7であった。)、合金粉末を乾燥して、本発明の実施例1における水素吸蔵合金a4を作成した。この合金粉末a4を用いて負極を構成した以外は電池A1と同じ構成とした電池を実施例1におけるニッ

12

ケル-水素蓄電池A4とした。

【0064】また、上記で作成した水素吸蔵合金a1と同様の条件で表面のアルカリ処理、次いで酢酸処理を行った後、脱水素化処理を施さず水洗を2回行い、合金粉末を乾燥して、比較例の水素吸蔵合金b1を作成した。この合金粉末b1を用いて負極を構成した以外は電池A1と同じ構成とした電池を比較例のニッケル-水素蓄電池B1とした。

【0065】さらに上記で作成した水素吸蔵合金a1と同様の条件で表面のアルカリ処理、次いで酢酸処理を行った後、脱水素化処理を施さず水洗を2回行い、合金粉末を不活性ガスを用いて乾燥させ、比較例の水素吸蔵合金b2を作成した。不活性ガスをグローブボックス内でこの合金粉末b2を用いて負極を構成した以外は電池A1と同じ構成とした電池を比較例の電池B2とした。

【0066】上記で作成した実施例の電池A1～A4および比較例の電池B1、B2の各電池を用いて、20℃で0.1CmAで正極容量の150%まで充電し、0.2CmAで電池の端子電圧が1.0Vに至るまで放電とする充放電を1サイクルとし、この充放電を2サイクル行い、電池の初期活性化を行った。この後、電池内圧特性、充放電サイクル寿命特性および大電流放電特性を評価した。

【0067】電池内圧は、20℃で1CmAの電流値で正極容量の120%充電した際の電池の内部圧力とした。また、充放電サイクル寿命特性については、電池を20℃で1CmAの電流値で正極容量の120%充電し、1CmAの電流値で電池の端子電圧が1.0Vに低下するまで放電するサイクルを1サイクルとして充放電を繰り返し行い、充放電2サイクル目の放電容量を電池の初期容量とし、放電容量が電池の初期容量の60%まで低下した時のサイクル数を電池の充放電サイクル寿命特性とした。

【0068】大電流放電特性については、20℃で1CmAの電流値で正極容量の120%まで充電し、放電を1CmAの電流値で電池の端子電圧が1.0Vに至るまでとする充放電を10サイクル行った後、20℃の温度雰囲気において1CmAで正極容量の120%充電した後、0℃で5CmAの電流値で0.8Vに至るまで放電を行い、電池の平均放電電圧と初期容量に対する放電容量の比とを求めた。

【0069】上記6種類の電池の大電流放電特性、電池内圧特性および充放電サイクル寿命特性を(表1)に示す。

【0070】

【表1】

13

14

電池	充放電12サイクル後の平均放電電圧 (V)	充放電12サイクル後の放電容量比 (%)	充放電3サイクル目の電池内圧 (kg f/cm^2)	充放電サイクル寿命 (サイクル)
実施例A1	1.02	91	5.4	800
実施例A2	1.04	92	5.8	770
実施例A3	1.05	91	5.9	765
実施例A4	1.08	95	4.6	815
実施例B1	0.95	85	7.2	748
実施例B2	0.97	88	7.0	665

【0071】(表1)から実施例の電池A1～A4は、比較例の電池B1とB2に比べて電池内圧が低く、充放電サイクル寿命特性は向上した。

【0072】これは、実施例の電池A1～A4では負極に用いた水素吸蔵合金粉末表面の活性化処理後、乾燥前に水溶液中にて、合金粉末内部に吸蔵された水素を水溶液中へ供給した脱水素化剤と反応させて取り除くことができること、また、吸蔵された水素と水溶液中へ供給したただつ水素化剤との反応によって発生した熱は、攪拌により媒体である水溶液中に速やかに拡散放出され、合金表面部分の発熱が生じないために、合金粉末のニッケルは酸化されず、その触媒能が低下しないので電池内圧が低く保つことができ、電池の充放電寿命サイクルも向上したものである。

【0073】一方比較例の電池B1は、合金粉末に吸蔵された水素を取り除かなかったため、乾燥時に空気中の酸素と結合反応が生じて合金表面のニッケル部分が発熱に基づく酸化を起こしてしまったため、ニッケルの触媒能が低下して、電池内圧が高まり、寿命サイクルも短い結果となったものである。比較例の電池B2は、合金粉末に吸蔵された水素を取り除かなかったため、合金粉末の一部が充電状態のままであって、正・負極の電極容量バランスが悪化してガス吸収能が低下し、電池内圧が高まり、寿命サイクルも短い結果となったものである。

【0074】また、実施例の電池A1～A4は、比較例の電池B1とB2に比べて大電流放電での電池の平均放電電圧が高くなり、放電容量比も大きくなった。これは、実施例の電池A1～A4では負極に用いた水素吸蔵合金粉末表面上のニッケルを酸化させずに合金内部に吸蔵された水素を取り除くことと、酸化されやすい希土類、Mn、Alなどの金属成分はさらに溶出され、露出された金属状態のニッケル間の細孔と接する合金面のニッケルリッチ化を一層進行させるために合金粉末表面での電気化学的反応抵抗が低減されたものと推測される。

【0075】一方比較例の電池B1は、上述のように合金粉末に吸蔵された水素を取り除かなかったため、乾燥時に、空気中の酸素と結合反応が生じて合金表面のニッ*

*ケル部分が発熱に基づく酸化を起こしてしまったため、ニッケルの触媒能が低下してしまった。また、露出された金属状態のニッケル間の細孔と接する合金面に触媒能の高いニッケルリッチ層が形成されなかったため、合金粉末表面での電気化学的反応抵抗が十分に低減されなく、大電流放電での平均放電電圧は低くなって、放電容量比も低くなったものである。比較例の電池B2はB1の電池に比べて合金表面のニッケル部分が酸化されなかったが、そのニッケル間の細孔と接する合金面に触媒能の高いニッケルリッチ層が形成されなかったため、やはり合金粉末表面での電気化学的反応抵抗が十分に低減されなく、実施例の電池A1～A4に比べて、大電流放電での平均放電電圧は低くなって、放電容量比も低くなったものである。

【0076】また、実施例の電池A4では、負極に用いた水素吸蔵合金粉末a4を作成する際に脱水素化剤として過酸化水素を用いたため、この過酸化水素は酢酸イオンと反応して合金粉末表面に過酢酸イオンをa1～a3よりも多く生成するため、希土類、Mn、Alなどの金属成分を選択的に溶出して除去することが最も多くできるため、大電流放電特性が最も優れたものとなった。

【0077】(実施例2)水素吸蔵合金粉末に対する過酸化水素水の添加割合を変化させ処理した合金の電池特性を調べた。実施例a4と同様の条件で水素吸蔵合金を粉砕、アルカリ処理、酸処理を行った後、50℃で濃度10重量%の過酸化水素水を以下の(表2)に示すように合金に対する過酸化水素の割合を変えて添加攪拌し、2回水洗後、乾燥し、実施例2における水素吸蔵合金粉末c1～c5を作成した。その後合金粉末c1～c5をそれぞれ負極に用いた以外は実施例A4と同じ構成方法で電池を作成し、それぞれの電池を実施例2におけるニッケル-水素蓄電池C1～C5(ここでの実施例C3は実施例A4と同一電池)とした。これらの電池C1～C5を実施例1と同様な電池試験に供した。その結果を以下の(表2)に合わせて示す。

【0078】

【表2】

15

16

電池	合金粉末作成時に用いた過酸化水素量 (重量%)	充放電12サイクル後の平均放電電圧 (V)	充放電12サイクル後の放電容量比 (%)	充放電3サイクル目の充電時の電池内圧 (kgf/cm ²)	充放電サイクル寿命 (サイクル)
実施例C1	0.2	1.03	91	6.4	754
実施例C2	0.5	1.07	94	4.6	795
実施例C3	1.5	1.08	95	4.6	815
実施例C4	3.0	1.07	93	5.2	780
実施例C5	4.0	1.02	91	6.9	747

【0079】(表2)から実施例の電池C1～C5は比較例B1とB2の電池より大電流放電平均放電電圧は高く、放電容量比も大きくなった。また、実施例の電池C2～C4は、比較例の電池B1とB2の電池よりも電池内圧が低く、さらに充放電サイクル寿命特性も向上した。

【0080】以上の結果より、大電流放電特性を考える場合は合金粉末作成時に用いる過酸化水素の合金に対する重量%は0.2～4.0重量%の範囲が好ましく、さらに、電池内圧特性および充放電サイクル寿命特性も向上させるためには、合金粉末作成時に用いる過酸化水素の合金に対する重量%は0.5～3.0重量%の範囲が最も好ましい。

【0081】なお、上記の水素吸蔵合金粉末作成時に用いた過酸化水素水の濃度として10重量%のものをを用いたが、3～30重量%の過酸化水素水の濃度であれば実施例と同様の効果が得られる。また、上記の水素吸蔵合金粉末作成時に用いた過酸化水素水の添加時における水溶液の温度を50℃としたが、30～80℃の範囲であれば実施例と同様の効果が得られる。

【0082】(実施例3)水素吸蔵合金の母合金1としてMmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}を用い、この合金を湿式ボールミルにより水中で平均粒径30μmに粉砕した。その後、この合金を80℃、比重1.30のKOH水溶液中で60分間攪拌処理した。その後、合金粉末を水洗し、その水洗後の水洗水のpHが10以下となるまで水洗し、次に60℃で酸処理としてpH3.0の酢酸水溶液中にて20分間攪拌処理した。それに続き酢酸イオンを残した状態で、脱水素化処理として50℃で酢酸イオンを含む水溶液中で合金を攪拌させながら濃度10重量%の過酸化水素水を用いて、過酸化水素を合金に対して1.5重量%添加して攪拌し、脱水素化処理をした。それに続き水洗を2回行い、2回目洗浄時の水溶液pHが12となるまで水酸化カリウム水溶液を添加し*

*てOH⁻基の修飾(付与すること)を行った後、乾燥し、実施例3における水素吸蔵合金粉末dを作成した。この合金粉末dの表面状態の模式断面図を図1(e)に示し、図中1は母合金、4は金属状態のニッケル、7はニッケルリッチ層、8はOH⁻基である。

【0083】上記本発明の水素吸蔵合金粉末dを作成する際にして、酸処理として酢酸水溶液中にて攪拌処理し、それに続き酢酸イオンを残した状態で脱水素化処理をしたが、酸処理として酢酸の他の酸を用いて、例えば塩酸や弗酸を用いて酸処理し、酢酸や酢酸化合物を添加することによって酢酸イオンを存在させながら脱水素化処理してもよい。

【0084】上記の処理を施した合金粉末dを用いた以外は実施例A4と同じ方法で構成した電池を実施例3におけるニッケル-水素蓄電池Dとした。

【0085】上記で作成した実施例の電池D、A4および比較例の電池B1を用いて、20℃の温度雰囲気において0.1CmAで正極容量の150%まで充電し、0.2CmAで電池の端子電圧が1.0Vに至るまで放電し、これを1サイクルとして充放電を2サイクル行い、電池の初期活性化を行った。この後充放電後電池内圧特性、寿命特性および大電流放電特性を実施例1と同じ条件で評価した。

【0086】また、初期大電流放電特性については、20℃で充電を1CmAで正極容量の120%まで、放電を1CmAで電池の端子電圧が1.0Vに至るまでとする充放電を1サイクル行なった後、20℃で1CmAで正極容量の120%充電した後、0℃で5CmAで0.8Vに至るまで放電を行い、平均放電電圧と初期容量に対する放電容量の比で評価した。

【0087】それらの大電流放電、電池内圧および充放電サイクル寿命の結果を以下の(表3)に示す。

【0088】

【表3】

17

18

電池	初期大電流放電特性		大電流放電特性		電池内圧 (kgf/cm ²)	充放電サイクル 寿命 (サイクル)
	平均放電 電圧 (V)	放電容量 比 (%)	平均放 電電圧 (V)	放電容 量比 (%)		
実施例 D	1.07	94	1.10	96	4.6	818
実施例 A4	0.93	85	1.08	95	4.6	815
比較例 B1	0.89	74	0.95	85	7.2	748

【0089】(表3)から実施例の電池DとA4は、充放電サイクル後の電池内圧特性、寿命特性、大電流放電特性は比較例B1よりは優れている。また実施例の電池は初期大電流放電特性において実施例の電池A4よりも平均放電電圧が1.4mV高く、また放電容量比も9%高くなった。このように実施例の電池Dが初期大電流放電特性において最も優れた結果となったのは以下の理由によると考えられる。

【0090】一般的にニッケル-水素電池においては、大電流放電に合金表面近傍のOH⁻基は瞬時に消費される。さらに必要となるOH⁻基は電解液から拡散により供給されるが、消費量が供給量を上回る場合には負極の分極が大きくなって、放電電圧は低下してしまう。このことはサイクルの初期には顕著に現れる。充放電サイクルが進むことにより合金の活性化と電極表面の電解液の濡れ性とを向上させることにより、この分極が緩和される。実施例Dはその負極に用いる合金粉末表面は、図1(e)に示すように金属状態のニッケル4の表面とニッケルリッチ層7の表面とを合金作成時にあらかじめOH⁻基8で修飾するので初期の大電流放電時において*

*も十分なOH⁻基8を瞬時に提供できる。初期大電流放電特性が最も優れたものとなったと推測される。

10 【0091】(実施例4)水素吸蔵合金粉末表面に対するOH⁻基の修飾量の差による電池特性の違いを調べた。実施例3における電池Dと同様の条件で水素吸蔵合金を粉砕、アルカリ処理、酸処理を行った後、50℃で酢酸イオンを含む水溶液中で合金を攪拌させながら濃度10重量%の過酸化水素水を用いて、過酸化水素を合金に対して1.5重量%添加攪拌した後、2回目洗浄時における水溶液のpHをそれぞれ10, 11, 12, 13, および14に変えて水酸化カリウム水溶液を添加し乾燥した。実施例1における電池A1と同じ方法で構成した電池をそれぞれ実施例4における電池E1~E5(実施例E3は実施例Dと同一電池)とした。E1~E5の各電池を用いて、実施例3での電池特性評価と同一条件で電池特性を評価した。その初期大電流放電、電池内圧および充放電サイクル寿命の結果を以下の(表4)に示す。

【0092】

【表4】

電池	水溶液の pH	初期大電流放電特性		電池内圧 (kgf/cm ²)	充放電サイ クル寿命 (サイクル)
		平均放電電圧 (V)	放電容量比 (%)		
実施例 E1	10	0.97	88	4.7	815
実施例 E2	11	1.04	95	4.4	814
実施例 E3	12	1.07	94	4.6	818
実施例 E4	13	1.09	96	4.9	818
実施例 E5	14	1.10	91	6.9	755

【0093】(表4)に示した結果から、脱水素化処理後に合金表面の金属状態のニッケル表面と細孔と接する合金面に形成したニッケルリッチ層の表面をOH⁻基で修飾した実施例の電池E1~E5は実施例の電池A4に比べ初期大電流放電特性がさらに向上した。これは、前述したように合金表面の金属状態のニッケル表面と細孔と接する合金面に形成したニッケルリッチ層の表面をOH⁻基で修飾することにより大電流放電時に、十分なOH⁻基を瞬時に提供できるため、放電電圧および放電容量比が向上したためである。

【0094】また、上記表4に示した2回目洗浄時における水溶液のpHは10より低ければ、OH⁻基の修飾量が少なくなるため充放電初期からの大電流放電特性の※50

※向上は小さい。また、上記表4に示した2回目洗浄時における水溶液のpHは14より高ければ、添加したOH⁻基は細孔内に入りきれなく、合金表面に多く存在し、合金のペーストを混練する時、ペースト中の添加剤、結着剤が変質してしまい、塗着時にむらが生じるため電極構成が困難になる。以上のことから、上記表4に示したように2回目洗浄時における水溶液のpHは10~14の範囲に調整するのが好ましい。

【0095】また、充放電サイクル初期からの大電流放電特性の向上に加え、さらに電池内圧特性、充放電サイクル寿命特性の優れた電池を提供するには、上記表4に示したように水素吸蔵合金粉末を作成する際の2回目洗浄時における水溶液のpHを11~13の範囲に調整す

るのが最も好ましい。

【0096】本発明の実施例4では、OH⁻修飾用アルカリ水溶液としては水酸化カリウムを用いたが、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどすべてのアルカリ水溶液、または必要に応じこれらのアルカリ水溶液を混合したものを用いても同様の効果が得られ。

【0097】また、本実施例では大電流放電試験をその効果がより顕著に現われる0℃の雰囲気下で、5CmAの電流値で放電を行ったが、このことは20℃や45℃など温度雰囲気が高くなっても同様な傾向で効果が得られる。また、更に大きな電流値で放電を行っても効果が得られる。

【0098】

【発明の効果】以上のように本発明は、希土類元素とニッケルおよび遷移金属を含む水素吸蔵合金粉末であって、前記合金粉末の表面部は、金属状態のニッケルが露出するとともに前記ニッケルとニッケルの間に多数の細孔が位置しており、前記細孔と接する合金面にはニッケルリッチ層を有する電池用水素吸蔵合金としたもので、このような表面構造を有する水素吸蔵合金粉末を用いて

10

び大電流放電特性に優れたアルカリ蓄電池を提供できる。

【0099】また、上記で示した水素吸蔵合金粉末表面部の金属状態のニッケル表面とニッケルリッチ層の表面をさらにOH⁻基で修飾した水素吸蔵合金粉末を用いて水素吸蔵合金電極を作成してアルカリ蓄電池を構成することにより、電池内圧特性、充放電サイクル寿命、および大電流放電特性に加えてさらに充放電サイクルの初期から優れた大電流放電特性をもったアルカリ蓄電池を提供できる。

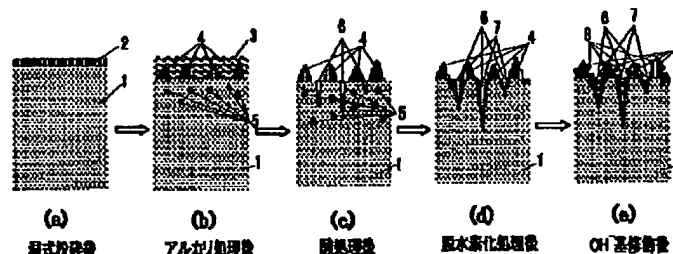
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における各処理工程後の水素吸蔵合金粉末の表面状態を示す模式断面図

【符号の説明】

- 1 母合金
- 2 水酸化物および酸化物層被膜
- 3 希土類水酸化物層
- 4 金属状態のニッケル
- 5 水素原子
- 6 細孔
- 7 ニッケルリッチ層
- 8 OH⁻基

【図1】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願平10-73825
 (32)優先日 平10(1998)3月23日
 (33)優先権主張国 日本(JP)
 (31)優先権主張番号 特願平10-73826
 (32)優先日 平10(1998)3月23日
 (33)優先権主張国 日本(JP)

(72)発明者 王 相龍
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内
 (72)発明者 湯浅 浩次
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内